





## AUTO-OXIDIZABLE INTERNAL HEATING REFORMER AND REFORMING PROCESS

**Patent number:** JP2001192201  
**Publication date:** 2001-07-17  
**Inventor:** MARUKO SABURO  
**Applicant:** NIPPON CHEM PLANT CONSULTANT  
**Classification:**  
- international: C01B3/38  
- european:  
**Application number:** JP20000058483 20000303  
**Priority number(s):** JP19990297945 19991020; JP20000058483 20000303

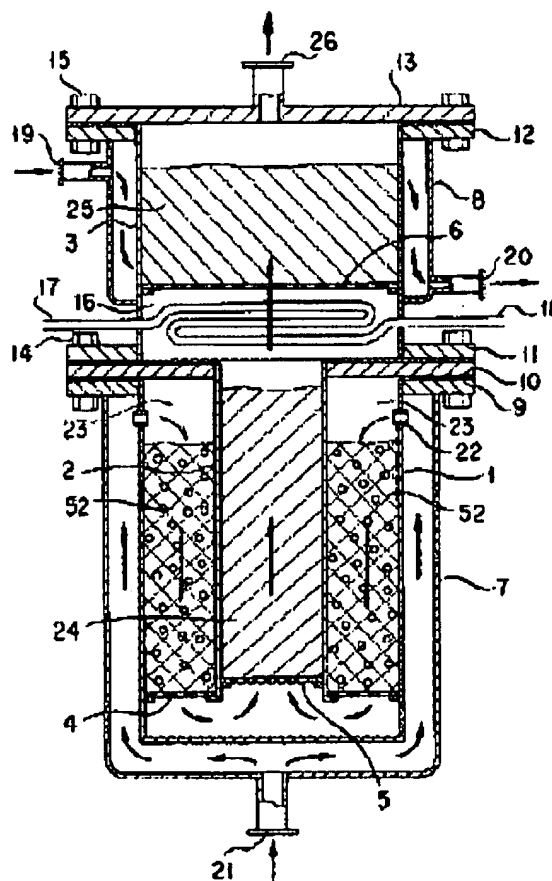
Also published as:

 EP1094030 (A2)  
 US6506359 (B1)  
 EP1094030 (A3)  
 CA2323728 (A1)

### Abstract of JP2001192201

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a high heat efficiency reforming process to produce hydrogen by means of reforming reaction.

**SOLUTION:** A small quantity of oxygen is mixed in a gaseous mixture of hydrocarbon or aliphatic alcohol and steam to produce hydrogen by bringing them into contact with a reforming catalyst by means of reforming reaction so that calorie requirements for reforming reaction are supplied by oxidizing a part of hydrocarbon or aliphatic alcohol to generate heat. Oxygen can be mixed in the gaseous mixture before the reforming reaction is started or after a part of the gaseous mixture is reformed by the reforming catalyst.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-192201  
(P2001-192201A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 1 B 3/38

識別記号

F I  
C 0 1 B 3/38

サーチコード\* (参考)  
4 G 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-58483(P2000-58483)

(22) 出願日 平成12年3月3日 (2000.3.3)

(31) 優先権主張番号 特願平11-297945

(32) 優先日 平成11年10月20日 (1999.10.20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 592006408

株式会社日本ケミカル・プラント・コンサ  
ルタント

東京都千代田区神田鍛冶町3丁目8番地6

(72) 発明者 丸子 三郎

神奈川県大和市上和田430-3

(74) 代理人 100073818

弁理士 浜本 忠 (外2名)

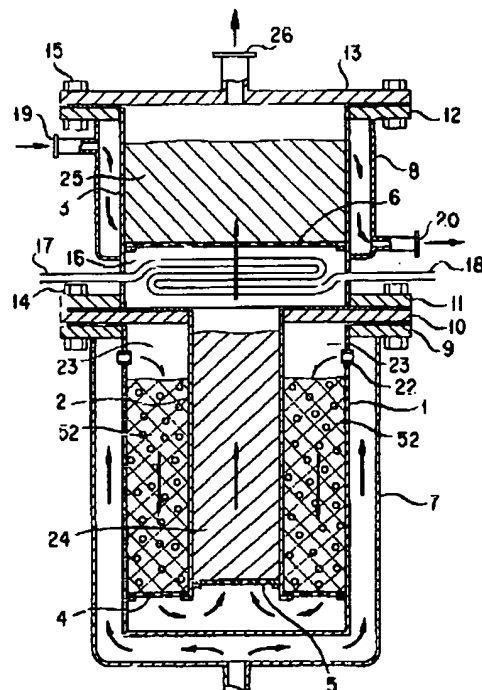
Fターム (参考) 4G040 EA02 EA03 EA06 EA07 EB03  
EB16 EB31 EB42 EC07

(54) 【発明の名称】 自己酸化内部加熱型改質装置及び方法

(57) 【要約】

【課題】 改質反応により水素を製造する当り、熱効率の高い改質方法を提供する。

【解決手段】 炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合物を、改質触媒上に、供給接触させ、改質反応により水素を製造するに当たり、炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガス中に、酸素を少量混合し、炭化水素或いは脂肪族アルコールの一部を酸化発熱させ、改質に必要な熱量を供給する。酸素は、炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガス中に当初から混合しておいても良いし、この混合ガスが改質触媒によって一部改質してから混合しても良い。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合物を、改質触媒上に供給接触させ、改質反応により水素を製造するに当たり、炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガス中に、酸素を少量混合し、炭化水素或いは脂肪族アルコールの一部を酸化発熱させ、改質に必要な熱量を供給することを特徴とする改質方法。

【請求項2】 炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガスへの酸素の混合は、炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガスが改質触媒と接触し、一部改質した後になされることを特徴とする、請求項1記載の改質方法。

【請求項3】 炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合物を、改質反応触媒中に少量の酸化触媒を分散混合した改質反応触媒層を、通過させることを特徴とする、請求項1及び2のいずれかに記載の改質方法。

【請求項4】 分離膜を通して酸素濃度を上昇させた空気を用いて、改質反応に必要な熱量を発生させるに十分な量の酸素を供給することを特徴とする、請求項1乃至3のいずれかに記載の改質方法。

【請求項5】 炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合物を、改質触媒上に供給接触させ、改質反応により水素を製造するに当たり、炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガス中に混合する酸素として、水電解槽より発生する酸素を使用し、水素をシフト反応の下流側に供給混合することを特徴とする、請求項1乃至4のいずれかに記載の改質方法。

【請求項6】 改質反応触媒充填層とシフト触媒充填層を壁面で仕切り、シフト反応により発生する熱を改質反応触媒充填層に移動させることを、特徴とする請求範囲1乃至5のいずれかに記載の改質方法。

【請求項7】 改質反応装置の操作圧力を $4\text{ kg/cm}^2 \sim 11\text{ kg/cm}^2$ の範囲に保ち、発生する水素などのガスを膜分離装置に通して、水素濃度を高めると共に、一酸化炭素 $\text{CO}$ を除去することを特徴とする、請求項1乃至5のいずれかに記載の改質方法。

【請求項8】 炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合物を、改質触媒上に供給接触させ、改質反応により水素を製造するに当たり、改質反応触媒中に、少量の酸化触媒を分散混合したことを特徴とする、改質反応装置。

【請求項9】 改質反応触媒中に少量の酸化触媒を分散混合した改質反応触媒層の前方及び／又は後方に、若干量の酸化触媒層を併置することを特徴とする、請求項8記載の改質反応装置。

【請求項10】 改質反応触媒充填層とシフト触媒充填層を壁面で仕切り、シフト反応により、発生する熱を改質反応触媒充填層に移動させることを特徴とする、改質反応装置。

置。

【請求項11】 改質反応触媒を充填した外筒反応触媒層と、上流側が酸化触媒を含む改質反応触媒を充填した反応触媒層、下流側がシフト触媒を充填したシフト触媒層から成る内筒触媒層で構成され、内筒で発生した熱を、内筒壁を通じて外筒反応触媒層に移動させると共に、反応混合物が外筒から内筒に移動する前に、少量の酸素又は空気を供給する手段を備えるようにしたことを特徴とする改質反応装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、改質反応により水素を製造する方法及び装置の改良に関わる。

【0002】

【従来の技術】従来、炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合物を改質触媒上に供給接触させ、改質反応により水素を製造する改質反応方法及び装置においては、改質反応に必要な熱量は、外部から改質反応装置の壁面を経由して供給するようにしている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような従来の方法及び装置では、改質反応に必要な熱量を、改質反応装置の外部で燃焼した燃焼ガスの顕熱、或いは熱媒の顕熱によって、改質反応装置の壁面を経由して供給するものであるため、熱供給用の外部燃焼装置、或いは熱媒の加熱循環装置を別途設置する必要があった。この為、装置全体が大きくなり、優れた熱効率を得ることが難しかった。又、炭化水素の場合、主としてメタン( $\text{CH}_4$ )であるが、その改質反応温度は $700 \sim 750^\circ\text{C}$ が必要とされるのに対し、外熱式の場合、改質反応装置の壁面の温度を $1,000^\circ\text{C}$ 以下にしないと、改質反応装置の壁面を構成する材料が劣化し、長期的に使用出来ないという問題があり、取り扱いに難点があった。

【0004】本発明は、上記の問題を解決するために考案されたもので、改質反応装置全体をコンパクトにすると共に、改質に必要なエネルギーコストを大幅に低減させ、それに加えて、公害物質の一つである $\text{NO}_x$ の発生を限りなくゼロに近づけることが出来るよう工夫された、改質方法ならびに改質反応装置を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成し課題を解決するために、本発明では、改質反応装置に供給する炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガス中に、酸素を少量混合し、改質反応触媒層に供給する一方、改質反応触媒層には少量の酸化触媒を混合しておくことにより、炭化水素或いは脂肪族アルコールの一部を酸化発熱せしめ、改質反応に必要な熱量を供給する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明者の研究によれば、改質反応装置に供給する炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガス中に、酸素を少量混合し改質反応触媒層に供給する一方、この改質反応触媒層には少量の酸化触媒を混合しておくことによって、炭化水素或いは脂肪族アルコールの一部を酸化発熱させることができ、改質に必要な熱量が内部的に得られることが見出された。この場合酸素は、炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガス中に当初から混合しておいても良いし、この混合ガスが改質触媒によって一部改質してから混合するようにしても良い。

【0007】ところで炭化水素と脂肪族アルコールでは、必要とする改質反応の温度が異なる為、使用する酸化触媒の量は、お互いに大きく異なっている。炭化水素の場合、改質反応を終了させるためには、700～750℃が必要である。従来型の外熱式リフォーマーでは、外部からの加熱により、炭化水素と水蒸気の混合温度が500℃位になると反応が開始され、改質反応の温度が700～750℃迄上昇した時に、改質反応がほぼ終了する。この改質反応は吸熱反応であるから、改質反応触媒中で反応温度が低下しないように、この吸熱量に見合う熱量を、外部から十分に供給しなければならない。本発明の方法では、触媒層内部での酸化反応による発熱で、ほぼ700℃から800℃の温度を維持するに十分な顕熱が発生し、改質反応に必要な温度を維持できる。すなわち、改質反応により発生した低温の水素により、原料の炭化水素・水蒸気との混合ガスが温度低下を起こした場合に、混合ガス中に残存している酸素が、再び触媒層中の酸化触媒により炭化水素と反応して、混合ガスの温度を約800℃に回復し繰り返し改質反応を継続していく。このように、本発明の方法では、あたかも細かい多段の触媒燃焼が触媒層内で起こっているような状態を作るので、必要な改質反応触媒の量も大幅に少なくすみ、改質反応装置の小型化が可能になる。酸化触媒の量は、改質反応触媒に対して1～10%（例えば、メタンの場合では3%±2%つまり、1～5%の範囲が好ましい）が使用される。酸化触媒としては、この程度の高温に耐える触媒であれば何でも使用出来るが、通常改質触媒に白金、パラジウム等を分散させたものを使用する。脂肪族アルコールの場合は、炭化水素の場合に比べ改質温度は著しく低く、250～350℃で改質反応が進行する上、反応における吸熱量も小さいから、脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガス中に供給する酸素量もかなり少なく済む。したがって改質反応装置も更に小型化できる。脂肪族アルコールの場合の、酸化触媒の割合は、改質反応触媒の量に対して1～5%でよい。（例えばメタノールの場合では、2%±1%が好ましい）

は、SV=100,000程度で目的を達成できるが、酸化触媒は改質反応触媒に十分均一に分散させることが大切である。その場合、反応を開始させるため、酸化触媒を含む改質反応触媒層の前に、ごくわずかの酸化触媒層を設置することも有用であり、又、反応を完結させるために、混合改質反応触媒層の後に、ごくわずかの酸化触媒層を設けることも出来る。酸化触媒を混合した改質反応触媒層に供給された炭化水素又は脂肪族アルコールは、混合された酸化触媒により酸素と反応し発熱し、得られた混合ガスは温度上昇して、改質反応触媒と接触して改質反応を起こし水素を発生する。前述したように、改質反応は吸熱反応であるために、混合ガスの温度は低下するが、下流の改質反応触媒層にも酸化触媒が存在するため未反応の炭化水素あるいは脂肪族アルコールが、なお残存している酸素と更に反応することにより発熱し、混合ガスの温度を反応温度に保つので、供給ガス中の酸素が完全に消費されるまで、逐段階的に改質反応が継続される。混合ガスが通過する改質反応触媒層の厚みを、混合ガスの供給量に見合うように設定すれば、触媒層の出口末端で、改質反応は完結される。前述したように、環境管理上は、条件に応じて、触媒層の出口末端に、酸化触媒のみの層をわずかに設けることより、残余の酸素を完全に0とすることが望ましい。本発明の反応に好適なSVの範囲は、炭化水素の場合、1,500～8,000であり、脂肪族アルコールの場合、2,000～8,000である。

【0009】使用される炭化水素としては、メタン（ $\text{CH}_4$ ）、エタン（ $\text{C}_2\text{H}_6$ ）、プロパン（ $\text{C}_3\text{H}_8$ ）、灯油、ガソリンなどが挙げられるが、通常 $\text{CH}_4$ が使用される。その場合改質反応は一般に750～800℃の温度で行われる。脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノールなどが挙げられるが、多くの場合、メタノールが使用される。その改質反応温度は、通常250～350℃が用いられる。炭化水素と水蒸気の割合は、通常 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=2.5\sim3.5$ であり、脂肪族アルコールの場合、通常 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=2\sim3$ が用いられる。

【0010】使用する改質反応触媒は、従来普通に使用されている改質反応触媒であれば何でも良いが、良く使用されるものとしては、 $\text{NiS}-\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WS}_2-\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiS}-\text{WS}_2\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ などが挙げられる。シフト触媒としては、通常は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ などが使用されるが、700℃以上で反応を行う場合、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ などを使用することが好ましい。酸化触媒としては、高温で劣化しにくいPt、Pdが好ましい。

【0011】混入する酸素は、純酸素を使用することがより望ましい。純酸素を得るためには、水電解槽から発生する酸素を使用するが、同時に発生する水電解槽から

%位迄向上している、この組合せは、工業的にも有用である。経済的には、必要とする酸素として、空気を使用することも出来るが、空気を使用すると、改質反応で得られる水素濃度が下がるので、望ましくは、酸素分離膜を使用して、可能な限り酸素濃度を上昇させた空気を供給するようにするのがよい。又、空気を用いて、炭化水素と水蒸気の混合ガスを改質する場合は、操作圧力を  $6 \text{ kg/cm}^2 \sim 8 \text{ kg/cm}^2$  とし、改質温度も先述の  $700 \sim 750^\circ\text{C}$  より更に高い  $800 \sim 900^\circ\text{C}$  に上昇することもある。なぜなら、空気を用いる場合、後で反応ガスから窒素  $\text{N}_2$  を分離して水素  $\text{H}_2$  の濃度を高める必要があるが、これは、改質反応、シフト反応終了後、 $55^\circ\text{C}$  近傍まで冷却し、例えば、ポリスルホンなどの中空系を用いた膜分離装置を通過させることにより達成される。その場合は、改質反応の操作圧力を  $6 \sim 8 \text{ kg/cm}^2$  に上げて実施することが望ましいため、結果として改質反応も先述の  $700 \sim 750^\circ\text{C}$  より更に高い  $800 \sim 900^\circ\text{C}$  に上昇することもあるためである。必要とする酸素として、膜分離装置を用いて酸素濃度を高めた空気を用いる場合、供給空気の圧力を  $8.4 \text{ kg/cm}^2 \sim 9.0 \text{ kg/cm}^2$  とし、酸素の収率を  $90\%$  とすると、酸素濃度は  $30 \sim 33\%$  となり、酸素の収率を  $70\%$  とすると酸素濃度は  $60 \sim 63\%$  となる。要求される酸素濃度により、これらの範囲から操作条件を選ぶとよい。

#### 【0012】

【実施例】以下に本発明の二つの実施例を利用して、本発明をより具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものでないことは、いうまでもない。

#### 【0013】第1実施例

本発明の第1実施例を図1および図2に基づいて説明する。この実施例は、炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガス中に、酸素が当初から混合されている点を特徴としている。まず、この場合の改質反応装置について説明する。改質反応装置は、末端で閉じられている改質反応器外筒1と改質反応器内筒2とで形成される空間に、改質反応触媒が充填されている。下部には、図示されているような改質反応触媒受4の格子が設置されている。改質反応を受ける供給混合ガスは、4の格子を通過した後、下部の空間を経て、内側の高温シフト触媒24の充填された流路を流れる間に、シフト反応を行う。シフト反応は、一酸化炭素と水蒸気の混合物を水素と炭酸ガスに変換する反応であって、発熱反応であるから、ここで発生する熱量は、内側の流路の外壁2を経由して外側の改質反応触媒充填層を加熱する為、供給されることになる。この構造を使用することにより、炭化水素、或いは脂肪族アルコールと水蒸気との混合ガスに

いて、ガスの流れに沿って、より詳細に説明する。炭化水素、或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガスに、少量の酸素を混合した供給ガスは、改質用混合気予熱器入口19より供給され、低温シフト反応器ジャケット8内を流れ、改質用混合気予熱器出口20より流出して、改質用混合気入口21から、改質反応器の外筒ジャケット7内に流入する。供給ガスは、低温シフト反応器ジャケット8並びに、改質反応装置外筒ジャケット7内を流れる間に予熱されて、反応筒供給口22より改質反応触媒の充填されている反応筒23に入り、触媒と接触しつつ改質反応が起こる。反応した混合ガスは、改質反応触媒受4の格子を通過した後、高温シフト触媒受5の格子を通り、高温シフト触媒充填筒24に流入する。反応筒23の改質反応触媒層中には、酸化触媒が分散混合されているので、混合ガスは、この層を通る際に起こる多段の酸化反応で発生する熱により昇温して、改質反応が継続的に起こることになる。改質反応が終了した反応ガスは、改質反応装置下部の空間において、改質反応装置の外筒ジャケット内を流れる改質用混合気と熱交換して、少し温度が下がり、高温シフト触媒筒24に流入する。ここでは、シフト反応が起こり発熱するので、その熱を、改質反応筒23の内壁面を経由して、改質反応筒23に移動させ、吸熱反応による温度低下を少なくする。これによって、炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガス中に混入させる酸素ガスの量を少なくすることが出来る。高温シフト反応のみでは、シフト反応が十分でないので、通常は低温シフト反応処理を行う。高温シフト反応を受けた反応ガスは、かなり高温になっているので、図2に示すように反応装置外に設けた冷却器Cで熱交換により昇温した水を、ガスクーラー用媒体入口17より高温シフト反応筒出口クーラー16内に流して熱交換し冷却する。冷却された反応ガスは、低温シフト触媒層25を通過させることにより、シフト反応を完結させて、改質ガス出口26から系外に取り出す。クーラー16で熱交換により発生した水蒸気は、ガスクーラー用媒体出口18より取り出し、炭化水素或いは脂肪族アルコールならびに酸素と図2の混合器Fで混合して、改質用混合気として使用する。

#### 【0015】第2実施例

本発明の第2実施例を図3～図4に基づいて説明する。この実施例は、炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガスが改質触媒によって一部改質された後、酸素が混合される点を特徴としている。まず、この場合の改質反応装置について説明する。改質反応装置は、基本的には末端で閉じられている改質反応器外筒1と、この内部に離隔的に配置された改質反応器内筒2とから成る。これら改質反応器外筒1と改質反応器内筒2間には改質反応触媒23が充填されており、充填されたこの改

支持されている。改質反応器内筒2内には、ガスの流れの上流側となる下方から順に、改質触媒・酸化触媒混合物52、高温シフト触媒24、低温シフト触媒25が充填され、それぞれ改質反応触媒受4、高温シフト触媒受5、低温シフト触媒受6によって支持されている。この改質反応器内筒2の下部には、改質用混合ガスと酸素の混合器8が配置されており、この混合器8の開口部に対して下方から酸素吹込みノズル9が対峙している。図3の実施例では混合器8は混合器止めピン31で改質反応器内筒2の内側に設置されて示されているが、この混合器およびその取り付け方は他の形式のものでも良い。図3の実施例においては、改質反応器内筒2は左右に二列配置されており、それらの上方には図4の平面図でも示される改質ガス集合管3が配置されていて、その中央上方分岐管より上方に改質ガスが回収されるようになっている。

【0016】図3～図4に示された第2実施例について、ガスの流れに沿ってより詳細に説明する。炭化水素、或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガスは、改質用混合ガス入口管49より供給され、改質反応装置外筒1と改質反応装置内筒2で形成される空間を流れる。この空間には改質反応触媒が充填されている。内筒2内に充填されている改質反応触媒と酸化反応触媒の混合物により改質反応終了ガスの高温の熱を内筒2の壁面を經由して改質反応触媒側に移すことになり、炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の改質用混合ガスは一部改質される。一部改質された改質用混合ガスは、改質触媒受4を通過して改質用混合ガスと酸素又は空気混合器8内に酸素又は空気吹き込みノズル9からの酸素又は空気と混合されて、改質触媒受4を經由して、内筒2内の改質反応触媒と酸化反応触媒の混合物22の充填された空間に流れる。この空間で酸化反応触媒の作用により一部改質された改質用混合ガスは、目標とする反応終了温度まで昇温されて改質反応を終了する。改質反応終了ガスの温度が高く、これを内筒2の壁面を經由して改質用混合ガス側、即ち改質装置外筒1と改質装置内筒2で形成される改質反応触媒側に伝熱することにより改質用混合ガスの1部が改質される。

【0017】改質終了ガスは、改質反応触媒高温シフト触媒受5を通過した後に高温シフト触媒23の充填部に入りシフト反応を行う。この反応は、発熱のため前段と同様に改質反応装置内筒2の壁面を經由して改質用混合ガス側に伝熱し、改質用混合ガスの昇温に利用する。改質用混合ガス温度が改質反応を起こさない低温の場所では、改質反応触媒の替わりに単なるセラミックス等の粒子を充填しても良い。次に温度が低くなった位置では、

低温シフト触媒受6を經由して低温シフト触媒の充填部に入り、シフト反応を完了する。この間の発熱及び顕熱を下げる熱量も前述同様に改質反応装置内筒2の壁面を經由して改質用混合ガス側に伝熱し、改質用混合ガス側の昇温に利用する。このようにすることで改質に要する熱量を最小限にすることが可能で、改質反応に必要な酸素又は空気量を極限まで少なくし、発生する水素濃度を高くすることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用する改質装置の第1実施例である。

【図2】図1の第1実施例の改質装置と、関連する周囲装置とを示す図である。

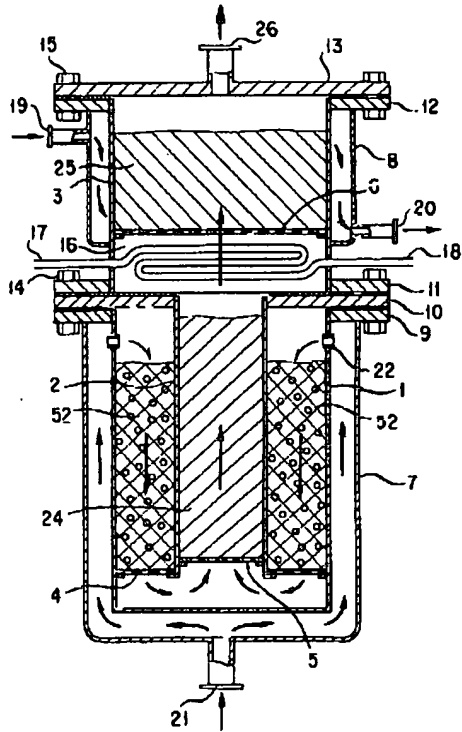
【図3】本発明に使用する改質装置の第2実施例である。

【図4】図3の第2実施例の一部断面図である。

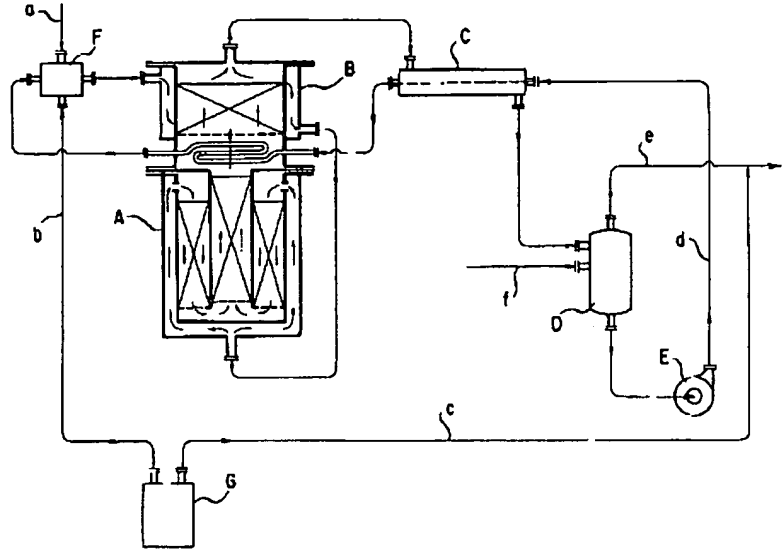
【符号の説明】

1…改質反応装置外筒、2…改質反応装置内筒、3…シフト反応器、4…改質反応触媒受、5…高温シフト触媒受、6…低温シフト触媒受、7…改質反応装置外筒ジャケット、8…低温シフト反応器ジャケット、9…改質反応装置外筒用フランジ、10…改質反応装置内筒用フランジ、11…シフト反応器下部フランジ、12…シフト反応器上部フランジ、13…シフト反応器蓋、14…改質反応装置・シフト反応器締め付けボルト、15…シフト反応器蓋締め付けボルト、16…高温シフト反応出口クーラー、17…ガスクーラー用媒体入口、18…ガスクーラー用媒体出口、19…改質用混合気予熱器入口、20…改質用混合気予熱器出口、21…改質用混合気入口、22…反応筒供給口、23…改質反応触媒、24…高温シフト触媒、25…低温シフト触媒、26…改質ガス出口、33…改質ガス集合管、37…改質反応装置ジャケット、38…改質用混合ガス・酸素混合器、39…酸素吹込みノズル、40…改質ガス出口フランジ、41…改質装置外筒フランジ、42…改質装置蓋フランジ、43…改質ガス出口側フランジ、44…改質ガス出口側蓋フランジ、45…改質装置蓋、46…改質装置外筒蓋締め付けボルト、47…改質ガス出口側蓋締め付けボルト、48…改質ガス出口管締め付けボルト、49…改質用混合ガス入口管、50…酸素入口管、51…改質反応触媒、52…改質反応触媒・酸化反応触媒混合物、55…混合器止めピン、A…改質反応装置、B…低温シフト反応器、C…冷却器、D…気液分離槽、E…水供給ポンプ、F…混合器、G…水電解槽、a…炭化水素或いは脂肪族アルコール、b…酸素、c…水素、d…水、e…改質ガス、f…補給水

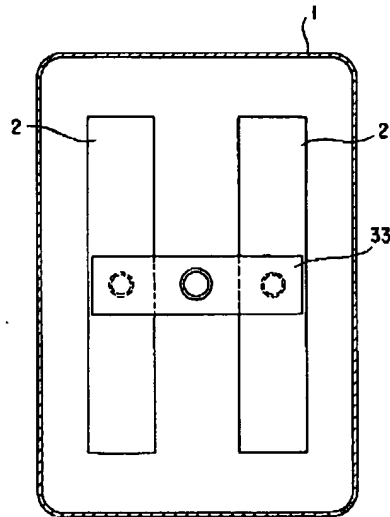
【図1】



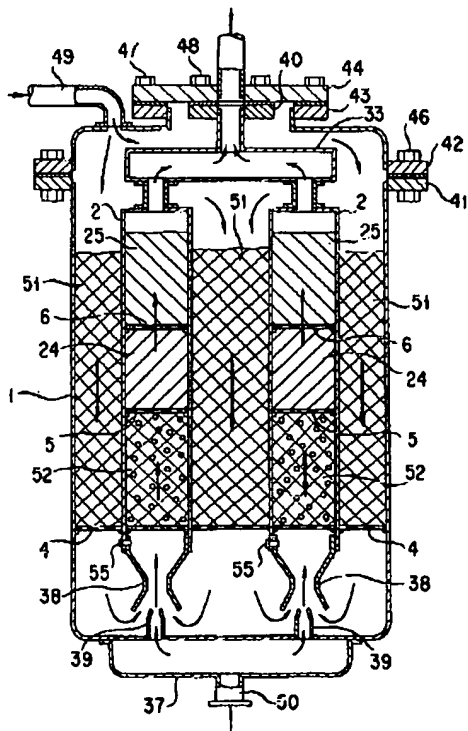
【図2】



【図4】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成12年3月29日(2000.3.29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】自己酸化内部加熱型改質装置及び方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合物を、改質触媒上に供給接触させ、改質反応により水素を製造するに当たり、炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガス中に、酸素を少量混合し、炭化水素或いは脂肪族アルコールの一部を酸化発熱させ、改質に必要な熱量を供給することを特徴とする改質方法。

【請求項2】炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガスへの酸素の混合は、炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガスが改質触媒と接触し、一部改質した後になされることを特徴とする、請求項1記載の改質方法。

【請求項3】炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合物を、改質反応触媒中に少量の酸化触媒を分散混合した改質反応触媒層を、通過させることを特徴とする、請求項1及び2のいずれかに記載の改質方法。

【請求項4】分離膜を通して酸素濃度を上昇させた空気をを用いて、改質反応に必要な熱量を発生させるに十分な量の酸素を供給することを特徴とする、請求項1乃至3のいずれかに記載の改質方法。

【請求項5】炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合物を、改質触媒上に供給接触させ、改質反応により水素を製造するに当たり、炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガス中に混合する酸素として、水電解槽より発生する酸素を使用し、水素をシフト反応の下流側に供給混合することを特徴とする、請求項1乃至4のいずれかに記載の改質方法。

【請求項6】改質反応触媒充填層とシフト触媒充填層を壁面で仕切り、シフト反応により発生する熱を改質反応触媒充填層に移動させることを、特徴とする請求範囲1乃至5のいずれかに記載の改質方法。

【請求項7】改質反応装置の操作圧力を $4\text{ kg/cm}^2 \sim 11\text{ kg/cm}^2$ の範囲に保ち、発生する水素などのガスを膜分離装置に通して、水素濃度を高めると共に、一酸化炭素COを除去することを特徴とする、請求項1乃至5のいずれかに記載の改質方法。

【請求項8】炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸

の酸化触媒を分散混合したことを特徴とする、改質反応装置。

【請求項9】改質反応触媒中に少量の酸化触媒を分散混合した改質反応触媒層の前方及び／又は後方に、若干量の酸化触媒層を併置することを特徴とする、請求項8記載の改質反応装置。

【請求項10】改質反応触媒充填層とシフト触媒充填層を壁面で仕切り、シフト反応により、発生する熱を改質反応触媒充填層に移動させるようにしたことを、特徴とする請求範囲8及び9のいずれかに記載の改質反応装置。

【請求項11】改質反応触媒を充填した外筒反応触媒層と、上流側が酸化触媒を含む改質反応触媒を充填した反応触媒層、下流側がシフト触媒を充填したシフト触媒層から成る内筒触媒層で構成され、内筒で発生した熱を、内筒壁を通じて外筒反応触媒層に移動させると共に、反応混合物が外筒から内筒に移動する前に、少量の酸素又は空気を供給する手段を備えるようにしたことを特徴とする改質反応装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、改質反応により水素を製造する方法及び装置の改良に関わる。

【0002】

【従来の技術】従来、炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合物を改質触媒上に供給接触させ、改質反応により水素を製造する改質反応方法及び装置においては、改質反応に必要な熱量は、外部から改質反応装置の壁面を経由して供給するようにしている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような従来の方法及び装置では、改質反応に必要な熱量を、改質反応装置の外部で燃焼した燃焼ガスの顕熱、或いは熱媒の顕熱によって、改質反応装置の壁面を経由して供給するものであるため、熱供給用の外部燃焼装置、或いは熱媒の加熱循環装置を別途設置する必要があった。この為、装置全体が大きくなり、優れた熱効率を得ることが難しかった。又、炭化水素の場合、主としてメタン( $\text{CH}_4$ )であるが、その改質反応温度は $700 \sim 750^\circ\text{C}$ が必要とされるのに対し、外熱式の場合、改質反応装置の壁面の温度を $1,000^\circ\text{C}$ 以下にしないと、改質反応装置の壁面を構成する材料が劣化し、長期的に使用出来ないという問題があり、取り扱いに難点があった。

【0004】本発明は、上記の問題を解決するために考案されたもので、改質反応装置全体をコンパクトにすると共に、改質に必要なエネルギーコストを大幅に低減



た、改質方法ならびに改質反応装置を提供することを目的としている。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成し課題を解決するために、本発明では、改質反応装置に供給する炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガス中に、酸素を少量混合し、改質反応触媒層に供給する一方、改質反応触媒層には少量の酸化触媒を混合しておくことにより、炭化水素或いは脂肪族アルコールの一部を酸化発熱させることにより、改質に必要な熱量が供給されるようにする。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明者の研究によれば、改質反応装置に供給する炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガス中に、酸素を少量混合し改質反応触媒層に供給する一方、この改質反応触媒層には少量の酸化触媒を混合しておくことによって、炭化水素或いは脂肪族アルコールの一部を酸化発熱させることができ、改質に必要な熱量が内部的に得られることが見出された。この場合酸素は、炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガス中に当初から混合しておいても良いし、この混合ガスが改質触媒によって一部改質してから混合するようにしても良い。

【0007】ところで炭化水素と脂肪族アルコールでは、必要とする改質反応の温度が異なる為、使用する酸化触媒の量は、お互いに大きく異なっている。炭化水素の場合、改質反応を終了させるためには、700～750℃が必要である。従来型の外熱式リフォーマーでは、外部からの加熱により、炭化水素と水蒸気の混合温度が500℃位になると反応が開始され、改質反応の温度が700～750℃迄上昇した時に、改質反応がほぼ終了する。この改質反応は吸熱反応であるから、改質反応触媒中で反応温度が低下しないように、この吸熱量に見合う熱量を、外部から十分に供給しなければならない。本発明の方法では、触媒層内部での酸化反応による発熱で、ほぼ700℃から800℃の温度を維持するに十分な顕熱が発生し、改質反応に必要な温度を維持できる。すなわち、改質反応により発生した低温の水素により、原料の炭化水素・水蒸気との混合ガスが温度低下を起こした場合に、混合ガス中に残存している酸素が、再び触媒層中の酸化触媒により炭化水素と反応して、混合ガスの温度を約800℃に回復し繰り返し改質反応を継続していく。このように、本発明の方法では、あたかも細かい多段の触媒燃焼が触媒層内で起こっているような状態を作るので、必要な改質反応触媒の量も大幅に少なくすみ、改質反応装置の小型化が可能になる。酸化触媒の量は、改質反応触媒に対して1～10%（例えば、メタンの場合では3%±2%つまり、1～5%の範囲が好ましい）

触媒に白金、パラジウム等を分散させたものを使用する。脂肪族アルコールの場合は、炭化水素の場合に比べ改質温度は著しく低く、250～350℃で改質反応が進行する上、反応における吸熱量も小さいから、脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガス中に供給する酸素量もかなり少なく済む。したがって改質反応装置も更に小型化できる。脂肪族アルコールの場合の、酸化触媒の割合は、改質反応触媒の量に対して1～5%でよい。（例えばメタノールの場合では、2%±1%が好ましい）

【0008】改質反応触媒が、例えばSpace Velocity  $SV \approx 3,000$  程度の場合、酸化触媒は、 $SV \approx 100,000$  程度で目的を達成できるが、酸化触媒は改質反応触媒に十分均一に分散させることが大切である。その場合、反応を開始させるため、酸化触媒を含む改質反応触媒層の前に、ごくわずかの酸化触媒層を設置することも有用であり、又、反応を完結させるために、混合改質反応触媒層の後に、ごくわずかの酸化触媒層を設けることも出来る。酸化触媒を混合した改質反応触媒層に供給された炭化水素又は脂肪族アルコールは、混合された酸化触媒により酸素と反応し発熱し、得られた混合ガスは温度上昇して、改質反応触媒と接触して改質反応を起こし水素を発生する。前述したように、改質反応は吸熱反応であるために、混合ガスの温度は低下するが、下流の改質反応触媒層にも酸化触媒が存在するため未反応の炭化水素あるいは脂肪族アルコールが、なお残存している酸素と更に反応することにより発熱し、混合ガスの温度を反応温度に保つので、供給ガス中の酸素が完全に消費されるまで、逐段階的に改質反応が継続される。混合ガスが通過する改質反応触媒層の厚みを、混合ガスの供給量に見合うように設定すれば、触媒層の出口末端で、改質反応は完結される。前述したように、環境管理上は、条件に応じて、触媒層の出口末端に、酸化触媒のみの層をわずかに設けることより、残余の酸素を完全に0とすることが望ましい。本発明の反応に好適なSVの範囲は、炭化水素の場合、1,500～8,000であり、脂肪族アルコールの場合、2,000～8,000である。

【0009】使用される炭化水素としては、メタン( $CH_4$ )、エタン( $C_2H_6$ )、プロパン( $C_3H_8$ )、灯油、ガソリンなどが挙げられるが、通常 $CH_4$ が使用される。その場合改質反応は一般に750～800℃の温度で行われる。脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノールなどが挙げられるが、多くの場合、メタノールが使用される。その改質反応温度は、通常250～350℃が用いられる。炭化水素と水蒸気の割合は、通常 $H_2O/C = 2.5 \sim 3.5$ であり、脂肪族アルコールの場合、通常 $H_2O/C = 2 \sim 3$ が用いられる。

【0010】使用する改質反応触媒は、従来普通に使用

$\text{WS}_2\text{-SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiS-WS}_2\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ などが挙げられる。シフト触媒としては、通常は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ などが使用されるが、 $700^\circ\text{C}$ 以上で反応を行う場合、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ などを使用することが好ましい。酸化触媒としては、高温で劣化しにくいPt、Pdが好ましい。

【0011】混入する酸素は、純酸素を使用することがより望ましい。純酸素を得るためには、水電解槽から発生する酸素を使用するが、同時に発生する水電解槽からの水素は、改質反応装置で得られる水素に混合して使用されるのが普通である。水電解槽の効率率は、 $80\sim 90\%$ 位迄向上しているため、この組合せは、工業的にも有用である。経済的には、必要とする酸素として、空気を使用することも出来るが、空気を使用すると、改質反応で得られる水素濃度が下がるので、望ましくは、酸素分離膜を使用して、可能な限り酸素濃度を上昇させた空気を供給するようにするのがよい。又、空気を用いて、炭化水素と水蒸気の混合ガスを改質する場合は、操作圧力を $6\text{ kg/cm}^2\sim 8\text{ kg/cm}^2$ とし、改質温度も先述の $700\sim 750^\circ\text{C}$ より更に高い $800\sim 900^\circ\text{C}$ に上昇することもある。なぜなら、空気を用いる場合、後で反応ガスから窒素 $\text{N}_2$ を分離して水素 $\text{H}_2$ の濃度を高める必要があるが、これは、改質反応、シフト反応終了後、 $55^\circ\text{C}$ 近傍まで冷却し、例えば、ポリスルホンなどの中空系を用いた膜分離装置を通過させることにより達成される。その場合は、改質反応の操作圧力を $6\sim 8\text{ kg/cm}^2$ に上げて実施することが望ましいため、結果として改質反応も先述の $700\sim 750^\circ\text{C}$ より更に高い $800\sim 900^\circ\text{C}$ に上昇することもあるためである。必要とする酸素として、膜分離装置を用いて酸素濃度を高めた空気を用いる場合、供給空気の圧力を $8.4\text{ kg/cm}^2\sim 9.0\text{ kg/cm}^2$ とし、酸素の収率を $90\%$ とすると、酸素濃度は $30\sim 33\%$ となり、酸素の収率を $70\%$ とすると酸素濃度は $60\sim 63\%$ となる。要求される酸素濃度により、これらの範囲から操作条件を選ぶとよい。

#### 【0012】

【実施例】以下に本発明の二つの実施例を利用して、本発明をより具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものでないことは、いうまでもない。

#### 【0013】第1実施例

本発明の第1実施例を図1および図2に基づいて説明する。この実施例は、炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガス中に、酸素が当初から混合されている点の特徴としている。まず、この場合の改質反応装置について説明する。改質反応装置は、末端で閉じられている改質反応器外筒1と改質反応器内筒2とで形成される空間に、改質反応触媒、酸化触媒混合物5の充填された

受4の格子が設置されている。改質反応を受ける供給混合ガスは、4の格子を通過した後、下部の空間を経て、内側の高温シフト触媒24の充填された流路を流れる間に、シフト反応を行う。シフト反応は、一酸化炭素と水蒸気の混合物を水素と炭酸ガスに変換する反応であって発熱反応であるから、ここで発生する熱量は、内側の流路の外壁2を経由して外側の改質反応触媒・酸化触媒混合物5 2充填層を加熱する為、供給されることになる。この構造を使用することにより、炭化水素、或いは脂肪族アルコールと水蒸気との混合ガスに供給する酸素量を減少することが可能となる。

【0014】図1および図2に示された第1実施例について、ガスの流れに沿って、より詳細に説明する。炭化水素、或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガスに、少量の酸素を混合した供給ガスは、改質用混合気予熱器入口19より供給され、低温シフト反応器ジャケット8内を流れ、改質用混合気予熱器出口20より流出して、改質用混合気入口21から、改質反応器の外筒ジャケット7内に流入する。供給ガスは、低温シフト反応器ジャケット8並びに、改質反応装置外筒ジャケット7内を流れる間に予熱されて、反応筒供給口22より改質反応触媒・酸化触媒混合物5 2の充填されている改質反応筒23に入り、触媒と接触しつつ改質反応が起こる。反応した混合ガスは、改質反応触媒受4の格子を通過した後、高温シフト触媒受5の格子を通り、高温シフト触媒充填筒24に流入する。改質反応筒23の改質反応触媒・酸化触媒混合物5 2の層中には、酸化触媒が分散混合されているので、混合ガスは、この層を通る際に起こる多段の酸化反応で発生する熱により昇温して、改質反応が継続的に起こることになる。改質反応が終了した反応ガスは、改質反応装置下部の空間において、改質反応装置の外筒ジャケット内を流れる改質用混合気と熱交換して、少し温度が下がり、高温シフト触媒筒24に流入する。ここでは、シフト反応が起こり発熱するので、その熱を、改質反応筒23の内壁面を経由して、改質反応筒23に移動させ、吸熱反応による温度低下を少なくする。これによって、炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガス中に混入させる酸素ガスの量を少なくすることが出来る。高温シフト反応のみでは、シフト反応が十分でないため、通常は低温シフト反応処理を行う。高温シフト反応を受けた反応ガスは、かなり高温になっているので、図2に示すように反応装置外に設けた冷却器Cで熱交換により昇温した水を、ガスクーラー用媒体入口17より高温シフト反応筒出口クーラー16内に流して熱交換し冷却する。冷却された反応ガスは、低温シフト触媒層25を通過させることにより、シフト反応を完結させて、改質ガス出口26から系外に取り出す。クーラー16で熱交換により発生した水蒸気は、ガスクーラー16の下部より取り出す。炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガス中に、酸素が当初から混合されている点の特徴としている。

改質用混合気として使用する。

#### 【0015】第2実施例

本発明の第2実施例を図3～図4に基づいて説明する。この実施例は、炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガスが改質触媒によって一部改質された後、酸素が混合される点を特徴としている。まず、この場合の改質反応装置について説明する。改質反応装置は、基本的には末端で閉じられている改質反応器外筒1と、この内部に離隔的に配置された改質反応器内筒2とから成る。これら改質反応器外筒1と改質反応器内筒2間には改質反応触媒51が充填されており、充填されたこの改質反応触媒51は、改質反応器外筒1と改質反応器内筒2の下部に配された格子等からなる改質反応触媒受4に支持されている。改質反応器内筒2内には、ガスの流れの上流側となる下方から順に、改質触媒・酸化触媒混合物52、高温シフト触媒24、低温シフト触媒25が充填され、それぞれ改質反応触媒受4、高温シフト触媒受5、低温シフト触媒受6によって支持されている。この改質反応器内筒2の下部には、改質用混合ガスと酸素の混合器8が配置されており、この混合器8の開口部に対して下方から酸素吹込みノズル9が対峙している。図3の実施例では混合器8は混合器止めピン31で改質反応器内筒2の内側に設置されて示されているが、この混合器およびその取り付け方は他の形式のものでも良い。図3の実施例においては、改質反応器内筒2は左右に二列配置されており、それらの上方には図4の平面図でも示される改質ガス集合管3が配置されていて、その中央上方分岐管より上方に改質ガスが回収されるようになっている。

【0016】図3～図4に示された第2実施例について、ガスの流れに沿ってより詳細に説明する。炭化水素、或いは脂肪族アルコールと水蒸気の混合ガスは、改質用混合ガス入口管49より供給され、改質反応装置外筒1と改質反応装置内筒2で形成される空間を流れる。この空間には改質反応触媒51が充填されている。内筒2内に充填されている改質反応触媒と酸化反応触媒の混合物により改質反応終了ガスの高温の熱を内筒2の壁面を経由して改質反応触媒側に移すことになり、炭化水素或いは脂肪族アルコールと水蒸気の改質用混合ガスは一部改質される。一部改質された改質用混合ガスは、改質触媒受4を通過して改質用混合ガスと酸素又は空気混合器8内にて酸素又は空気吹込みノズル9からの酸素又は空気と混合されて、改質触媒受4を経由して、内筒2内の改質反応触媒と酸化反応触媒の混合物52の充填された空間に流れる。この空間で酸化反応触媒の作用により一部改質された改質用混合ガスは、目標とする反応終了温度まで昇温されて改質反応を終了する。改質反応終了ガスの温度が高く、これを内筒2の壁面を経由して

質用混合ガスの1部が改質される。

【0017】改質終了ガスは、改質反応触媒高温シフト触媒受5を通過した後に高温シフト触媒24の充填部に入りシフト反応を行う。この反応は、発熱のため前段と同様に改質反応装置内筒2の壁面を経由して改質用混合ガス側に伝熱し、改質用混合ガスの昇温に利用する。改質用混合ガス温度が改質反応を起こさない低温の場所は、改質反応触媒の代わりに単なるセラミックス等の粒子を充填しても良い。次に温度が低くなった位置では、低温シフト触媒受6を経由して低温シフト触媒25の充填部に入り、シフト反応を完了する。この間の発熱及び顕熱を下げる熱量も前述同様に改質反応装置内筒2の壁面を経由して改質用混合ガス側に伝熱し、改質用混合ガス側の昇温に利用する。このようにすることで改質に要する熱量を最小限にすることが可能で、改質反応に必要な酸素又は空気量を極限まで少なくし、発生する水素濃度を高くすることが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用する改質装置の第1実施例である。

【図2】図1の第1実施例の改質装置と、関連する周囲装置とを示す図である。

【図3】本発明に使用する改質装置の第2実施例である。

【図4】図3の第2実施例の一部断面図である。

#### 【符号の説明】

1…改質反応装置外筒、2…改質反応装置内筒、3…シフト反応器、4…改質反応触媒受、5…高温シフト触媒受、6…低温シフト触媒受、7…改質反応装置外筒ジャケット、8…低温シフト反応器ジャケット、9…改質反応装置外筒用フランジ、10…改質反応装置内筒用フランジ、11…シフト反応器下部フランジ、12…シフト反応器上部フランジ、13…シフト反応器蓋、14…改質反応装置・シフト反応器締め付けボルト、15…シフト反応器蓋締め付けボルト、16…高温シフト反応出口クーラー、17…ガスクーラー用媒体入口、18…ガスクーラー用媒体出口、19…改質用混合気予熱器入口、20…改質用混合気予熱器出口、21…改質用混合気入口、22…反応筒供給口、23…改質反応筒、24…高温シフト触媒、25…低温シフト触媒、26…改質ガス出口、33…改質ガス集合管、37…改質反応装置ジャケット、38…改質用混合ガス・酸素混合器、39…酸素吹込みノズル、40…改質ガス出口フランジ、41…改質装置外筒フランジ、42…改質装置蓋フランジ、43…改質ガス出口側フランジ、44…改質ガス出口側蓋フランジ、45…改質装置蓋、46…改質装置外筒蓋締め付けボルト、47…改質ガス出口側蓋締め付けボルト、48…改質ガス出口管締め付けボルト、49…改質用混合ガス入口管、50…酸素入口管、51…改質反応触媒受、52…酸化反応触媒・改質触媒混合物

…混合器止めピン、A…改質反応装置、B…低温シフト  
反応器、C…冷却器、D…気液分離槽、E…水供給ポン  
プ、F…混合器、G…水電解槽、a…炭化水素或いは脂  
肪族アルコール、b…酸素、c…水素、d…水、e…改  
質ガス、f…補給水

【手続補正2】

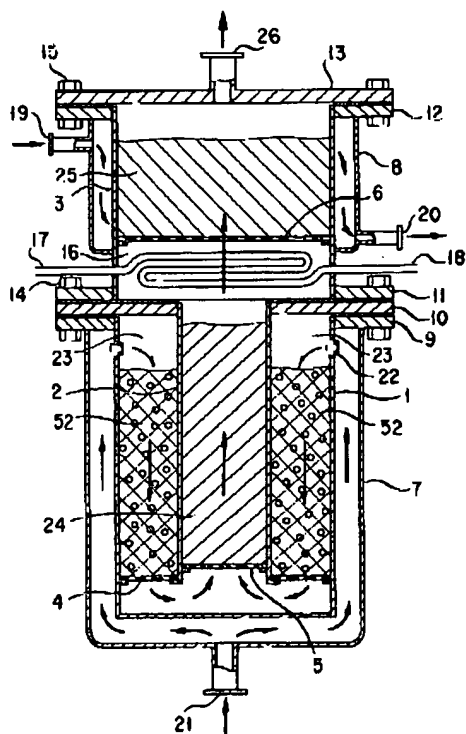
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



【手続補正3】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】

